

华北地区石炭、二叠系腐殖煤中的四环二萜烷

梅博文 王铁冠

(江汉石油学院)

刘厚仁 陈孔全

(地矿部石油地质综合大队)

提要 从华北西部和南部五个煤矿取得的石炭、二叠系腐殖煤的饱和烃馏分中,经 GC 和 GC/MS 分析,检测出了较丰富的二萜类生物标志物。根据质谱特征与卡瓦保留值,并对照文献谱图,确认其中包括五个具有贝壳松烷骨架的四环二萜烷(即 ent-白叶烷、 16α (H)-和 16β (H)-扁枝烷、 16α (H)-和 16β (H)-贝壳松烷),以及一个三环的异海松烷。一个完整的四环二萜烷系列在我国华北石炭、二叠系腐殖煤中的发现在北半球很可能属首次。这些二萜类内组成在时间和空间上的差异分布,可能反映古植物群演化与分布的变化。扁枝烷和贝壳松烷的立体化学构型,可提供重要的有机成熟度信息。

主题词 白叶烷 扁枝烷 贝壳松烷 海松烷 罗汉松科 南洋杉科

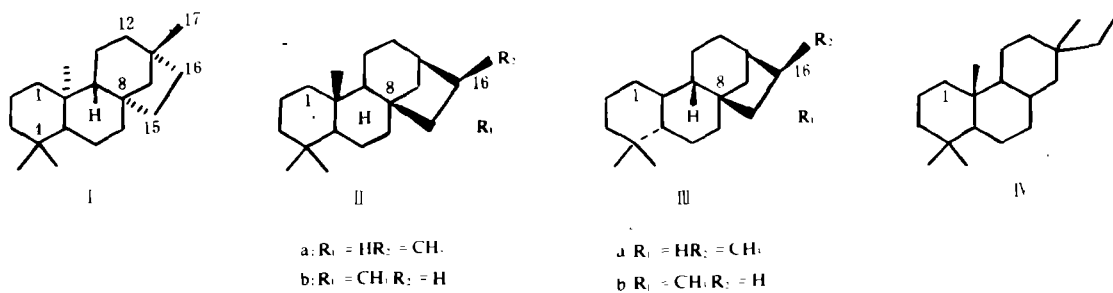
第一作者简介 梅博文 男 47 岁 副教授 有机地球化学

四环二萜类广泛见于高等植物的天然产物中,其中 C_{20} 四环二萜烯广布于针叶树的叶树脂中,并且可能是四环二萜烷(即白叶烷、扁枝烷和贝壳松烷)的前身物。在当代植物中,罗汉松科的罗汉松属与泪柏属植物富含扁枝烯,南洋杉科则富含贝壳松烯。白叶烷骨架的二萜类仅见于少数高等植物中。这些高等植物,特别是南洋杉科,目前主要分布于南半球,但是,在地史上北半球也有所分布,并且其化石记录至少可追溯到二叠纪。与该生源前身物相关的四环二萜类烷烃,文献上常统称为具有贝壳松烷骨架类型的化合物,以区别于具有松香烷或海松烷骨架类型的三环二萜类烷烃。

四环二萜烷(如扁枝烷、贝壳松烷)以往曾零星地发现于各种陆源沉积物、原油和煤样品中。但是,由于其相对含量甚低,鲜为人们所重视,甚至易于被误认为一元不饱和的三环二萜烯。近年来, Noble 等(1985b)才首次从澳大利亚二叠系至中新统的煤、页岩与原油样品中,检测出并经与合成标样对比,确认了一个较为完整的四环二萜烷烃异构体系列,其中包括 ent-白叶烷(图 1, 结构 I)、 16α (H)-和 16β (H)-扁枝烷(II),以及 16α (H)-和 16β (H)-贝壳松烷(III)五个生物标志物。本文报道从我国华北地区西部和南部五个不煤矿采集的石炭系太原组(C_3)和二叠系山西组 P_1 腐殖煤(表 1、图 2)的氯仿提物饱和烃馏分中,经 GC 和 GC-MS 分析,检测出的二萜类化合物,并且对其地质意义作一初步探讨

一、生物标志物的确认

表 1 所列各样品的气相色谱和色质 RIC 谱图上,相当于 $n-C_{19}$ 和 $n-C_{20}$ 左右的范围



I ent-白叶烷; II_a 16 α (H) -扁枝烷; II_b 16 β (H) -扁枝烷; III_a 16 α (H) -贝壳松烷; III_b 16 β (H) -贝壳松烷; IV 异海松烷

图1 化合物结构式

Fig.1 Compand structural formalaec

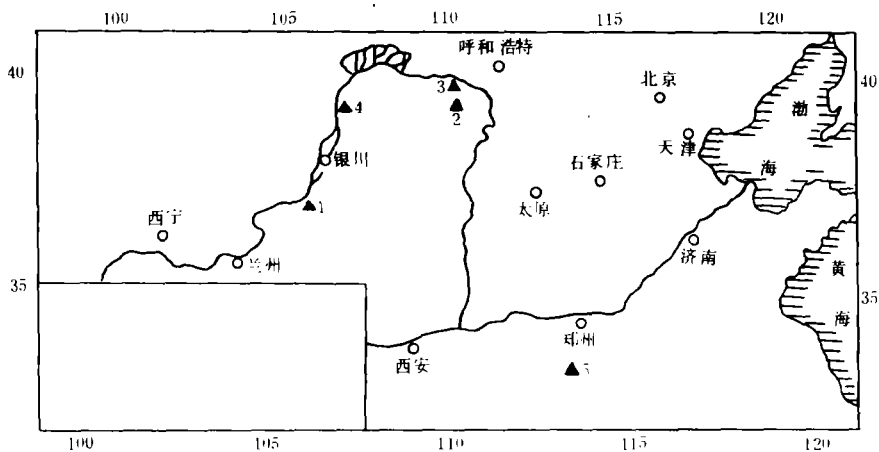


图2 华北地区西部和南部石炭、二叠系煤样分布图
Fig. 2 Coal sample distribution of Carboniferous and Permian in the western and southern North China

表1 样品一览表

Table 1 Sample dscription

编号	取样地点	层位	煤质
1	宁夏中卫下河沿矿	太原组 C ₃₁	气肥煤
2	内蒙东胜陈坡矿	太原组 C ₃₁	气肥煤
3	内蒙东胜准格尔	山西组 P _{1s}	气肥煤
4	内蒙乌海公乌索矿	山西组 P _{1s}	焦瘦煤
5	河南平顶山矿	山西组 P _{1s}	焦瘦煤

内, 明显地存在着一组二萜烷类化合物 (图2, 以宁夏下河沿煤样为例)。

1.保留指数对比: 五个煤样的 M/Z123 质量色谱图上, 均可清晰地分辨出六个单体化合物; 而在各样品之间, 其内组成却显示有明显差异 (图4)。Noble 等 (1985a, b)

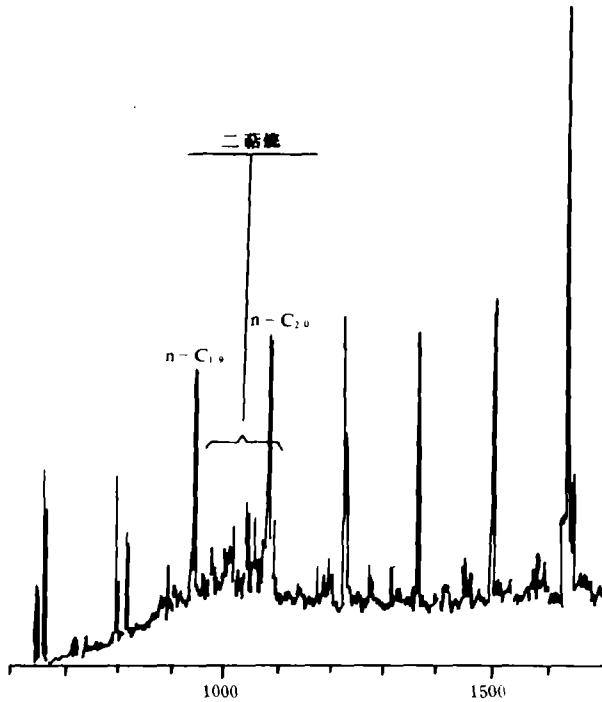


图 3 宁夏下河沿太原组气肥煤氯仿抽提物饱和烃 GC-MS 分析总离子流图
 Fig.3 RIC trace of gas-or fat-coal from Taiyuan Formation (C₉₁), Xiaheyan Ningxia

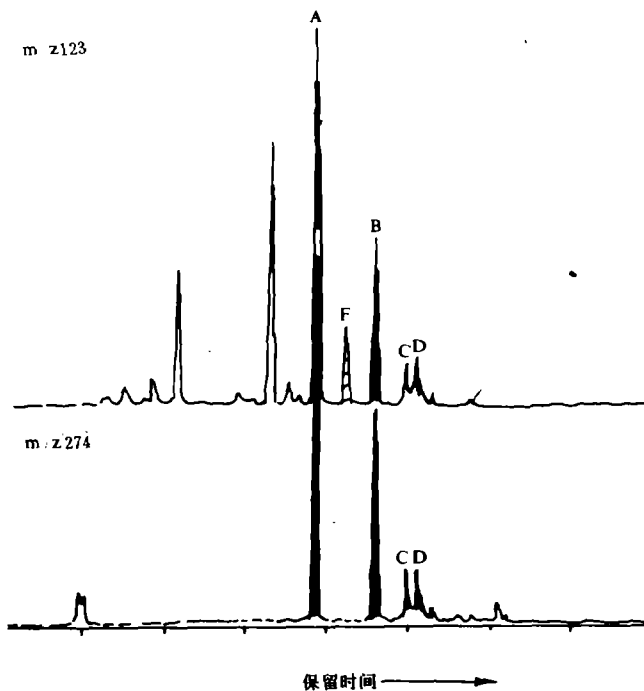


图 5 澳大利亚原油饱和烃 M / Z 123 和 M / Z 274 质量色谱图 (据 Noble 等, 1985 a)
 Fig.5 M / Z 123 and M / Z 274 mass chromatograms of an Australian crude oil (after Noble et al .1985a)

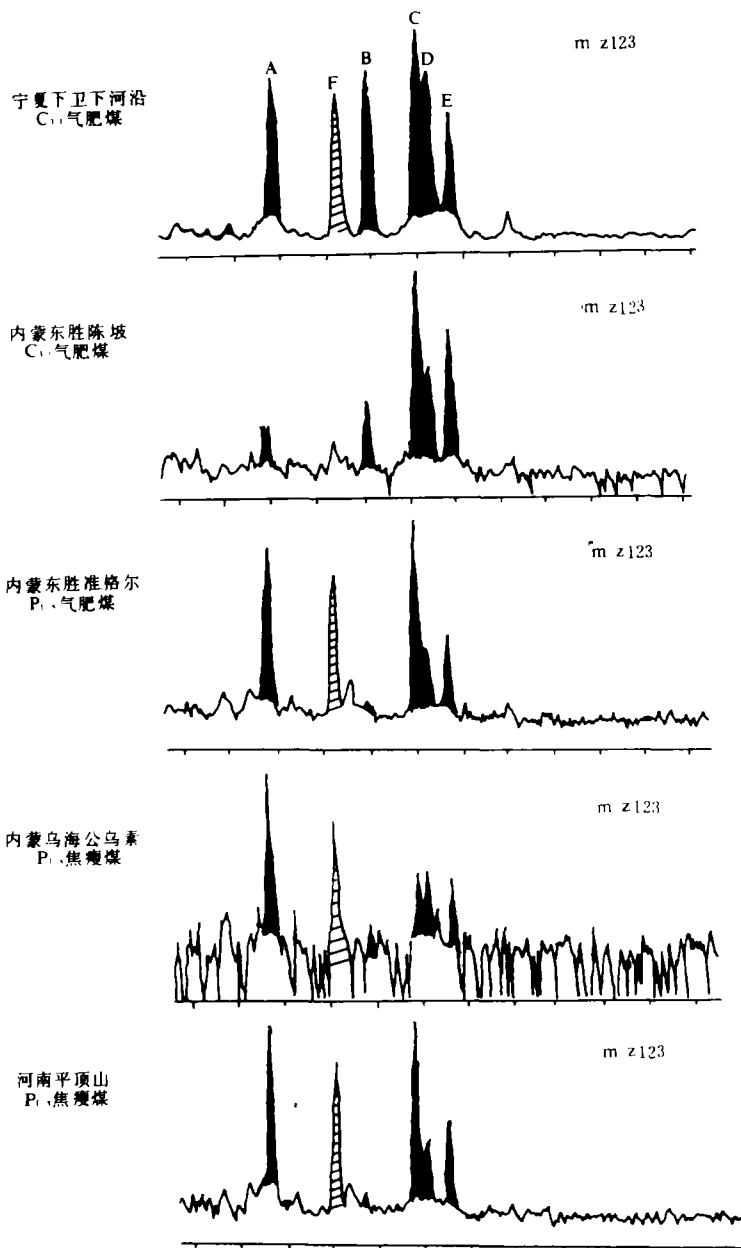


图4 华北地区石炭、二叠系煤样氯仿抽提物饱和烃 M/Z 质量色谱图

Fig. 4 M/Z 123 mass chromatograms of coal saturated hydrocarbons in the Carboniferous and Permian of North China.

曾先后报道过澳大利亚原油与沉积物中，也有类似的发现(图5)。图4的 M/Z 123 质量色谱图上可见 A—F 化合物，其中五个成员(即 A—E，图中的黑色峰)的质谱图上，均呈现出 M/Z 274 分子离子(图6)，属于四环二萜烷烃。这些化合物顺序依次确认为 ent-白叶烷(A)、 16β (H)-扁枝烷(B)、 16β (H)-贝壳松烷(C)、 16α (H)-扁枝烷(D)和 16α (H)-贝壳松烷(E)。与之相应的合成标样混合物的卡瓦保留指数也已发表(见表2)。

对比图3、4中的相对保留时间，以及表2中的卡瓦保留指数，可以证明：华北地区石炭、二叠系腐殖煤可溶组分中所含的 A—E 五个单体化合物，与 Noble 等检测的澳大利亚原油样品中的四环二萜烷呈现出和谐的一一对应关系。以宁夏中卫下河沿气肥煤为例，其中所含的四环二萜烷，在 OV-101 毛细柱上实测的卡瓦保留指数，也与标样混合物的实测值相对应，只是由于所选用的毛细柱与色谱条件的差别，彼此间存在着微小的系统差异。

2. 质谱特征：华北地区石炭、二叠系煤样中检测出来的五个四环二萜烷质谱图(图6中的 A—E，化合物名称详见表2)上，分子离子均为 M/Z 274，而且都呈现

M/Z 123 基峰, 具有文献报道的白叶烷、扁枝烷或贝壳松烷完全相同的碎片开裂型式。表 3 归纳了文献中提出的四环二萜烷质谱识别特征标志, 表 4 则列出了宁夏下河沿气肥煤中四环二萜烷质谱特征值。两表的数据基本相符, 只是文献资料上提出的贝壳松烷的 M/Z 259/274 比值, 与下河沿煤样有差别。但是由于绝对含量数低, 个别质谱谱图(如图 6—E)尚混有共溢出的杂质成分, 有的谱图也有个别噪音峰。但是, A—E 五张谱图均主要反映了四环二萜烷的典型开裂型式, 则是确信无疑的。

图 4、5 中, 在 ent-白叶烷和 16 β (H) -扁枝烷之间, 均见一化合物 F (标有斜线者)。图 5 澳大利亚原油样品中, 并未指出化合物 F 的结构与名称。宁夏下河沿气肥煤样品中, 该化合物的卡瓦保留指数为 1970 (图 4), 其质谱图显示该化合物具 M/Z 276 分子离子, 质谱碎片开裂型式表明该化合物应为异海松烷, 属于三环二萜的范畴(图 6—F, 结构 IV)。

表 2 四环二萜烷的保留指数

Table 2 Kovats indices of tetracyclic diterpanes

化合物代号	化合物名称	结构式代号	卡瓦保留指数		
			标样混合物 ²		宁夏下河沿煤 ³
			甲基硅酮柱	基甲基硅酮柱	二甲基硅酮柱 (OV-101)
A	ent-白叶烷	I	1929	1947	1950.7
B	16 β (H) -扁枝烷	II _b	1955	1973	1978.8
C	16 β (H) -贝壳松烷	III _b	1967	1986	1993.4
D	16 α (H) -扁枝烷	II _a	1971	1988	1996.1
E	16 α (H) -贝壳松烷	III _a	1991	2011	2002.6

1: 结构式见图 1; 2: 依据 Noble 等 (1985b) 在 150℃ 恒温包括条件下的测标结果;

3: 色谱程序升温从 100°—300°, 2℃/分钟。

二、地质意义探讨

四环二萜烯广见于特定的针叶树(如罗汉松科和南洋杉科等)树脂中。因此, 在沉积物和矿物燃料中, 四环二萜烷的发现, 可以作为指出有机质生源构成的标志物。虽然, 零星的具有贝壳松烷骨格类型的单体化合物, 在世界各地沉积物、煤和原油中屡有报道, 但是, 包括白叶烷、扁枝烷和贝壳松烷在内的一个较为完整的四环二萜烷异构体系列, 在我国华北地区石炭、二叠系腐殖煤中的发现, 迄今在北半球尚未见正式报道。这在地球化学和古植物化学上均有研究意义。在本文所涉及的五个取样地点, 腐殖煤所含有的白叶烷、不同构型的扁枝烷和贝壳松烷, 以及异海松烷, 各自在二萜烷内组成中所占的比重却因层位和地点而有差异。看来, 这可能反映古植群落群在时代演变和空间分布上的差别。

四环二萜烷(主要是扁枝烷和贝壳松烷)的立体化学构型研究, 可以提供有机物质成熟

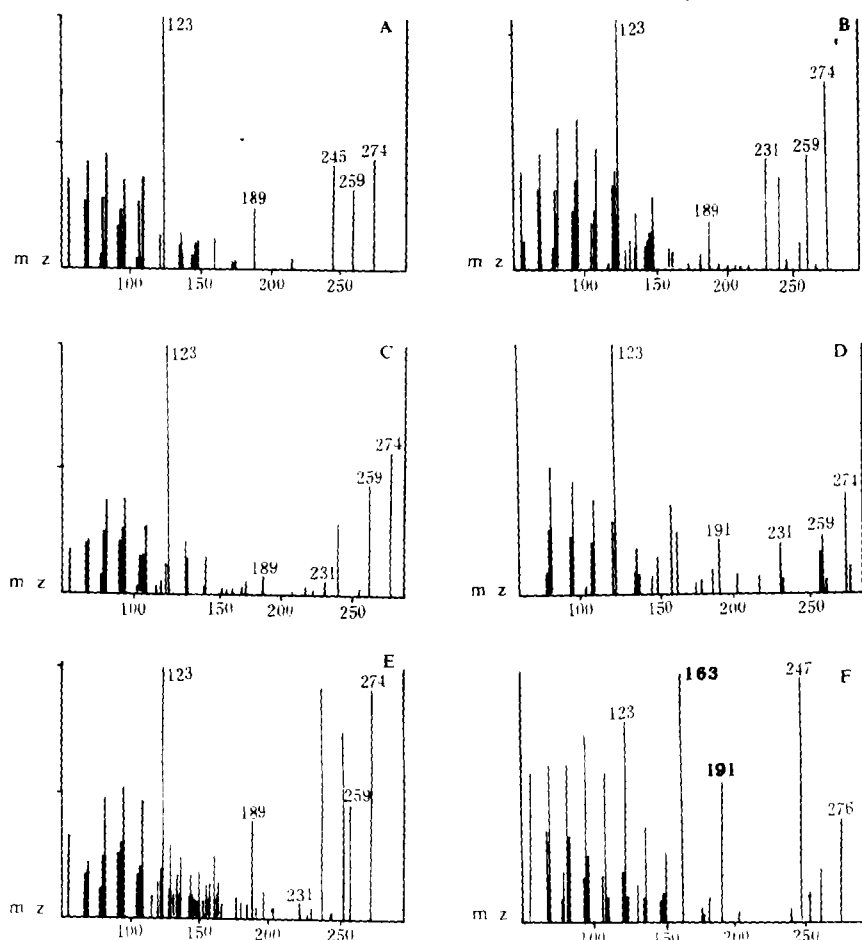


图6 宁夏中卫下河沿太原组气肥煤中,二萜类烷烃质谱图(化合物名称见表2)

Fig. 6 Diterpane mass spectra of gas- or fat- coal, Taiyuan Formation, Xiaheyan, Ningxia

度的信息。文献报道及模拟实验均已证明,扁枝烷与贝壳松烷 16α (H) 构型的差向异构体,是受化学动力学规律控制的产物,而 16β (H) 构型的形成与存在,则服从化学热力学规律的支配。在热成熟过程中, 16β (H) 构型较之 16α (H) 构型更为稳定。因此,在未成熟或低成熟样品中,多见 16α (H) 差向异构体,而在成熟样品中, 16α (H) 构型易于斜变成 16β (H) 构型,从而出现了 16β (H) 构型的差向异构体优势。所以,就扁枝烷和贝壳松烷而言,两者的 16α (H) / 16β (H) 差向异构体比值,均可作为有效的成熟度指标。由图4可见,华北地区石炭、二叠系腐殖煤中,无论扁枝烷还是贝壳松烷,普遍以 16β (H) 构型占优势,从中可以定性地表明其有机物质均已成熟。这一认识也可以从这些煤样的变质程度上得到佐证,其煤阶分属气肥煤与焦煤。应当指出:前述四环二萜烷差向异构体比值作为成熟度指标,只对陆源树脂植物成因的有机物质才有实际意义。以 H/C、镜质体反射率 R_0 和 C_{29} 甾烷 $20S/20R$ 等常用指标为参比标准,按照其反映的成熟度顺序,将宁夏下河沿太原组气肥煤,与 Noble 等 (1985b) 所报道的澳大利亚样品排列在一起,其扁枝烷和贝壳松烷差向异构体比值,也恰好互相补充印证,呈现规律性变化。参照 Noble 提出的标准,下河沿气肥煤已进入生油门限,但尚未达到相当于生油高峰的演化阶段。这个结论与该

表 3 四环二萜烷质谱识别特征标志*

Table 3 General characteristics of mass spectra of tetracyclic diterpanes.

识别标志		化合物	ent-白叶烷	16 α (H) - 16 β (H) -		16 α (H) - 16 β (H) -	
				贝壳松烷		扁枝烷	
特征碎片离子	m / Z245		+	-	-	-	-
	m / Z231		-	+	+	+	+
m / Z 231 / 259				<0.35		>0.5	
						<1.0	接近 1.0
m / Z259 / 231				>1.2		<1.0	

* 据 Noble 等 (1985b) 资料归纳列表

表 4 宁夏中卫下河沿太原组气肥煤中, 四环二萜烷质谱特征

Table 4 Characteristic of the mass spectra of tetracyclic diterpanes from gas-or fat coal, Taiyuan Formation Xiahyan, Ningxia

识别标志		化合物	ent-白叶烷	16 α (H) - 16 β (H) -		16 α (H) - 16 β (H) -	
				贝壳松烷		扁枝烷	
特征碎片离子	m / Z245		+	-	-	-	-
	m / Z231		-	+	+	+	+
m / Z231 / 259				0.11	0.14	0.89	0.96
m / Z259 / 274				0.50	0.77	0.57	0.63

相应的取样井深约为 2350m, 色变指数 TTI 值为 2.4, 相当于 $R_o < 0.5\%$ 的未成熟阶段^①从澳大利亚和巴西两个实例可见, 四环二萜烷的差向异构体成熟度指标, 对于未成熟和低成熟阶段的研究尤为适用, 从而也可以弥补质体反射率 R_o , 以及甾烷和藿烷等常规成熟度指标在该范围内应用上的欠缺。因此, 四环二萜烷的研究对低成熟油气资源的勘探、评价和研究, 均具有实用价值。

收稿日期 1987 年 5 月 8 日

参 考 文 献

- (1) Hagemann, H.W. & Hollerbach, A., 1980, in "Advances in Organic Geochemistry 1979", Pergamon press, Oxford. p.631-638.
- (2) Livesy, A. et al., 1984, in "Advances in Organic Geochemistry 1983", Pergamon Press, Oxford. p.73-81.
- (3) Noble, R. et al., 1985a, J.C.S.Chem.Commu., p.32-33.

①据美国 R.P.Philp 教授 1986 年 8 月来访时口头介绍及出示的资料

- (4) Noble, R. et al., 1985b, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V.49, p.2141-2147.
- (5) Noble, R. et al., 1986, in "Advances in Organic Geochemistry 1985", Pergamon Journals Limited, London. p.825-829.
- (6) Thomas, B. R., 1969, in "Organic Geochemistry--Methods and Results", Springer-Verlag, Berlin. p.599-618.

TETRACYCLIC DITERPANES OF CARBONIFEROUS AND PERMIAN HUMIC COALS IN NORTH CHINA

Mei Bowen

Wang Tieguan

(Jiangnan Petroleum Institute)

Liu Houren

Chen Kongqun

(Comprehensive Research Institute of Petroleum Geology, Ministry of Geology and Mineral Resource)

Abstract

Diterpenoid biomarkers were evidently detected by GC and GC/MS analysis in the saturated hydrocarbon fractions of Carboniferous and Permian humic coals in five coal mines in the western and Southern North China. Based on the characteristics of mass spectra, Kovats indices as well as the comparison with literature, their major components were determined as five tetracyclic diterpanes with kaurane-type skeletons, i.e., ent-beyerane, 16 α (H) - and 16 β (H) -phyllocladanes, 16 α (H) - and 16 β (H) -Kauranes as well as atricyclic isopimarane. The discovery of a complete series of tetracyclic diterpanes in the Carboniferous and Permian coals in North China probably is the first case in the northern hemisphere. The differences of diterpenoid inner composition of humic coals from different periods and positions in North China may reflect the variation of evolution and distribution of the palaeobotanic assemblages. The stereochemical configurations of phyllocladanes and kauranes could provide some information on the maturity of organic matter.